

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-137322

(43)Date of publication of application : 14.05.2002

(51)Int.Cl. B32B 9/00
 B01J 21/06
 B01J 35/02
 B01J 37/02
 B05D 1/36
 B05D 7/24
 C09D 1/00
 C09D133/00
 C09D183/00

(21)Application number : 2000-336537

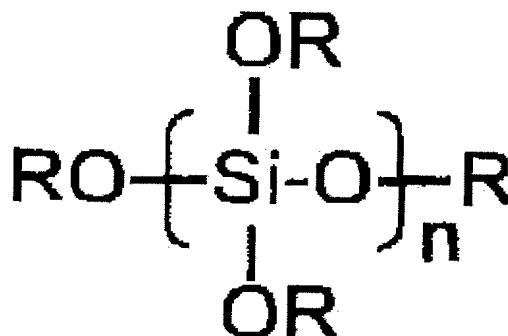
(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD
 TAKI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.11.2000

(72)Inventor : NAKAMURA ASANORI
 MAKIMURA SATOSHI
 TAKAGAWA RYOZO
 IZUTSU HIROYUKI
 KAWABATA KYOKO**(54) METHOD FOR FORMING PHOTOCATALYST STRUCTURE AND PHOTOCATALYST STRUCTURE OBTAINED THEREBY****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a photocatalyst structure having a primer layer of good adhesion with respect to an organic base material and a photocatalyst layer and excellent in durability, and the photocatalyst structure obtained thereby.

SOLUTION: The method for forming the photocatalyst structure includes a process (1) for forming the primer layer by applying a primer paint to the organic base material, and a process (2) for forming the photocatalyst layer by coating the primer layer obtained in the process (1) with a photocatalyst paint. The primer paint contains an acrylic resin having a hydroxyl group with a number average mol.wt. of 1,000-50,000 and a tetrafunctional silicon compound represented by general formula 1 (wherein, R is same or different and is a 1-10C alkyl group or alkoxyalkyl group and (n) is an integer of 1-20) and/or a condensate thereof in a solid weight ratio of 1,000/1-1/3.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

17.08.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-137322
(P2002-137322A)

(43) 公開日 平成14年5月14日 (2002.5.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A 4 D 0 7 5
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06	M 4 F 1 0 0
35/02		35/02	J 4 G 0 6 9
37/02	3 0 1	37/02	3 0 1 D 4 J 0 3 8
B 0 5 D 1/36		B 0 5 D 1/36	Z
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-336537(P2000-336537)

(22) 出願日 平成12年11月2日(2000.11.2)

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(71) 出願人 000203656

多木化学株式会社

兵庫県加古川市別府町緑町2番地

(72) 発明者 中村 朝徳

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ

イント株式会社内

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒構造物の形成方法およびそれによって得られる光触媒構造物

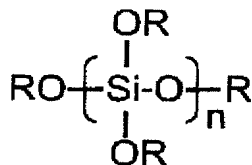
(57) 【要約】

【課題】 有機基材および光触媒層に対して密着性の良好なプライマー層を有し、かつ、耐久性に優れた光触媒構造物の形成方法、ならびに、それによって得られる光触媒構造物を提供する。

【解決手段】 有機基材に対して、プライマー塗料を塗布してプライマー層を形成する工程(1)、上記工程

(1)で得られたプライマー層上に、光触媒塗料を塗布して光触媒層を形成する工程(2)を含んでいる光触媒構造物の形成方法であって、上記プライマー塗料が、数平均分子量が1000~50000である水酸基を有するアクリル樹脂と、一般式1:

【化1】



キル基またはアルコキシアルキル基であり、nは1~20の整数を表す)で表される4官能シリコン化合物および/またはその縮合物とを、固形分重量比が1000/1~1/3で含んでいることを特徴とする光触媒構造物の形成方法。

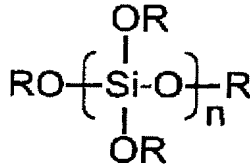
(式中、Rは同一または異なり、炭素数1~10のアル

【特許請求の範囲】

【請求項1】有機基材に対して、プライマー塗料を塗布してプライマー層を形成する工程（1）、前記工程

（1）で得られたプライマー層上に、光触媒塗料を塗布して光触媒層を形成する工程（2）を含んでいる光触媒構造物の形成方法であって、前記プライマー塗料が、数平均分子量が1000～50000である水酸基を有するアクリル樹脂と、一般式1：

【化1】



（式中、Rは同一または異なり、炭素数1～10のアルキル基またはアルコキシアルキル基であり、nは1～20の整数を表す）で表される4官能シリコン化合物および／またはその縮合物とを、固形分重量比が1000／1～1／3を含んでいることを特徴とする光触媒構造物の形成方法。

【請求項2】前記アクリル樹脂の水酸基価が10～200である請求項1に記載の光触媒構造物の形成方法。

【請求項3】前記アクリル樹脂が、さらに、アルコキシシリル基を有するものである請求項1または2に記載の光触媒構造物の形成方法。

【請求項4】前記光触媒塗料が、光触媒、4官能シリコン化合物および／またはその縮合物、並びに、2もしくは3官能シリコン化合物および／またはその縮合物を含み、上記4官能シリコン化合物および／またはその縮合物は一般式1で表されるものである請求項1～3のうちのいずれか1つに記載の光触媒構造物の形成方法。

【請求項5】請求項1～4のうちのいずれかの形成方法によって得られることを特徴とする光触媒構造物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒構造物の形成方法およびそれによって得られる光触媒構造物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、光触媒を含んだ塗膜は、防汚、抗菌、防カビ、脱臭、大気浄化等の機能を有していることで注目を浴びている。この塗膜は、二酸化チタンゾルやアルカリシリケート等の無機バインダーを含有した光触媒塗料を、基材に対して直接塗布した後、熱処理することによって得ることができるものである。

【0003】しかしながら、この塗膜の有する光触媒能は、塗膜の全方向に対して働くため、基材までもが劣化してしまうという問題があった。また、塗膜の可撓性が充分でないため、基材の伸縮に対して追従することがで

きず、クラックが生じる恐れがあった。そのため、基材と光触媒を含んだ塗膜との間に、接着層あるいはバリア層と呼ばれる有機層を形成する必要がある。

【0004】このような接着層あるいはバリア層として、特開平10-225640号公報には、難分解性結着剤を用いたものが開示されている。この難分解性結着剤としては無機系結着剤やフッ素系ポリマー、シリコン系ポリマーが好ましいことが開示されているが、この接着層は有機基材に対して密着性が極めて低いものであった。

【0005】また、国際公開番号W097/00134号公報には、シリコン変性樹脂、コロイダルシリカを含有する樹脂またはポリシロキサンを含有する樹脂である接着層が開示されている。しかしながら、このような接着層は塗膜としての強度が不十分であったり、構成成分同士の相溶性が低いことから、層内で分離またはマイクロドメイン構造を形成して、耐久性が低くなり、外装材として不十分であった。

【0006】

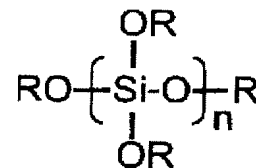
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機基材および光触媒層に対して密着性の良好なプライマー層を有し、かつ、耐久性に優れた光触媒構造物の形成方法、ならびに、それによって得られる光触媒構造物を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、有機基材に対して、プライマー塗料を塗布してプライマー層を形成する工程（1）、上記工程（1）で得られたプライマー層上に、光触媒塗料を塗布して光触媒層を形成する工程（2）を含んでいる光触媒構造物の形成方法であって、上記プライマー塗料が、数平均分子量が1000～50000である水酸基を有するアクリル樹脂と、一般式1：

【0008】

【化2】



【0009】（式中、Rは同一または異なり、炭素数1～10のアルキル基またはアルコキシアルキル基であり、nは1～20の整数を表す）で表される4官能シリコン化合物および／またはその縮合物とを、固形分重量比が1000／1～1／3を含んでいることを特徴とする光触媒構造物の形成方法である。ここで、アクリル樹脂の水酸基価が10～200であることが好ましい。また、アクリル樹脂が、さらに、アルコキシシリル基を有するものであることが好ましい。

【0010】また、光触媒塗料は、例えば、光触媒、4官能シリコン化合物および／またはその縮合物、並びに、2もしくは3官能シリコン化合物および／またはその縮合物を含み、上記4官能シリコン化合物および／またはその縮合物は一般式1で表されるものであってもよい。さらに、本発明は、上記の形成方法によって得られることを特徴とする光触媒構造物である。

【0011】

【発明の実施の形態】1. 光触媒構造物の形成方法

本発明の光触媒構造物の形成方法は、有機基材に対して、プライマー塗料を塗布してプライマー層を形成する工程(1)、上記工程(1)で得られたプライマー層上に、光触媒塗料を塗布して光触媒層を形成する工程(2)を含んでいるものである。

【0012】上記有機基材としては特に限定されず、ポリエチレンテレフタレート(PET)、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニール樹脂等からなるフィルム、板、管等の成型物、また、一般建築分野で用いられる上塗り塗材であってもよい。

【0013】本発明の光触媒構造物の形成方法において用いられるプライマー塗料は、数平均分子量が1000～50000である水酸基を有するアクリル樹脂を含んでいる。水酸基を有することで後述の4官能シリコン化合物および／またはその縮合物との膜内部での分離を抑制し、また、硬化性を与えることによって得られる塗膜の強度、耐久性等を向上させることができる。上記数平均分子量が1000未満である場合、得られる塗膜の強度が不十分になる恐れがあり、50000を超える場合、樹脂の取扱が困難になるばかりでなく、後述の4官能シリコン化合物および／またはその縮合物との相溶性が低下し、得られる膜内部で分離またはマイクロメイン構造を形成して、プライマー層自体の耐久性が低下する恐れがある。

【0014】また、上記アクリル樹脂の水酸基価は10～200であることが好ましく、20～150であることがさらに好ましい。上記水酸基価が10未満である場合、硬化性が不十分になり得られるプライマー層自体の耐久性が低下する恐れがある。また、200を超える場合、得られるプライマー層の耐水性および耐久性が低下する恐れがある。

【0015】上記アクリル樹脂は、さらに、アルコキシシリル基を有していることが好ましい。アルコキシシリル基を有することによって得られる塗膜の硬化性を高め、塗膜の耐久性をさらに向上させることができる。

【0016】このようにアルコキシシリル基を有する場合のアクリル樹脂のアルコキシシリル基価としては、例えば、5～600であり、25～300であることがより好ましい。上記アルコキシシリル基価が5未満である場合、硬化性が不十分になり、得られるプライマー層の耐久性が低下する恐れがある。また、600を超える場

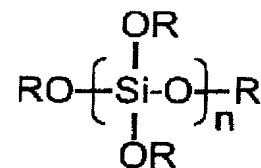
合、得られるプライマー層の可撓性が低下する恐れがある。本明細書において、アルコキシシリル基価とは、樹脂固形分1g中に含まれるケイ素原子に結合しているアルコキシシリル基と同モルの水酸化カリウムのmg数を意味する。

【0017】このようなアクリル樹脂を得る方法としては、不飽和二重結合を有する水酸基含有モノマー、必要に応じて不飽和二重結合を有するアルコキシシリル基含有モノマー、および、不飽和二重結合を有するその他のモノマーとを原料として、常法により重合する方法を挙げることができる。上記不飽和二重結合を有する水酸基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル等を、また、上記不飽和二重結合を有するアルコキシシリル基含有モノマーとしては、例えば、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。また、上記不飽和二重結合を有するその他のモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、スチレン、 α -メチルスチレンダイマー等を挙げることができる。

【0018】本発明の光触媒構造物の形成方法において用いられるプライマー塗料は、さらに、一般式1：

【0019】

【化3】



【0020】で表される4官能シリコン化合物および／またはその縮合物を含んでいる。なお、式中、Rは同一または異なり、炭素数1～10のアルキル基またはアルコキシアルキル基であり、安定性および加水分解性の観点から、炭素数1～6のアルキル基またはアルコキシアルキル基であることが好ましい。上記炭素数が10を超える場合、塗料の安定性が低下したり、得られる光触媒層との密着性が低下する恐れがある。また、式中、nは1～20の整数である。上記nが20を超える場合、塗料の安定性が低下したり、得られる光触媒層との密着性が低下する恐れがある。本明細書において、上記4官能シリコン化合物は、4つの硬化性官能基を有するシリコン化合物である。

【0021】このような4官能シリコン化合物および／またはその縮合物で市販されているものとしては、例えば、MKCシリケートMS-51(Rがメチル基、nの平均値=5)、MKCシリケートMS-56(Rがメチ

ル基、 n の平均値が10) (いずれも三菱化学社製)、エチルシリケート40 (Rがエチル基、 n の平均値が5)、エチルシリケート48 (Rがエチル基、 n の平均値が10) (いずれもコルコート社製)等を挙げることができる。

【0022】本発明の光触媒構造物の形成方法において用いられるプライマー塗料に含まれる、上記アクリル樹脂と上記4官能シリコン化合物および/またはその縮合物との固形分重量比は、 $1000/1 \sim 1/3$ であり、 $100/1 \sim 1/3$ がより好ましく、 $100/5 \sim 1/3$ であることがさらに好ましい。上記固形分重量比が $1/3$ 未満である場合、得られるプライマー層と有機基材との密着性が低下したり、最終的に得られる光触媒構造物の可撓性が低下してクラックが発生する恐れがあり、 $1000/1$ を超える場合、得られるプライマー層と光触媒層との密着性が低下する恐れがある。なお、本明細書中における上記4官能シリコン化合物および/またはその縮合物の固形分重量とは、加水分解を起こす前の有効成分の重量を意味するものである。

【0023】本発明の光触媒構造物の形成方法において用いられるプライマー塗料は、硬化剤を含むことができる。上記硬化剤を含むことによって得られるプライマー層の耐久性をさらに向上させることができる。このような硬化剤としては、例えば、アミノ樹脂およびポリイソシアネートを挙げることができる。上記アミノ樹脂として具体的には、メラミン樹脂を挙げることができ、市販されているものとしては、サイメルシリーズ(三井サイテック社製)等を例示することができる。また、ポリイソシアネートとしては、例えば、ジイソシアネートの多量体を挙げることができる。ポリイソシアネートとして、具体的には、2, 4-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、 n -ペンタン-1, 4-ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等のジイソシアネートおよび多量体、これらのアダクト体やビュレット体、これらの重合体で2個以上のイソシアネート基を有するものや、リジントリイソシアネート等のトリイソシアネート、さらに、これらのイソシアネート基をアルコール類またはオキシム類等でブロック化したもの等を挙げることができる。

【0024】本発明の光触媒構造物の形成方法において用いられるプライマー塗料は、上記成分の他、触媒や着色顔料を得ることができる。上記触媒は、上記4官能シリコン化合物および/またはその縮合物の加水分解を促進し、光触媒層との密着性を向上することができる。このような触媒としては、例えば、塩酸、硝酸、リン酸、

ホウ酸等の無機酸や酢酸、ギ酸、マレイン酸、安息香酸等の有機酸、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズオクチエート、ジブチルスズアセテート、ジオクチルスズラウレート等の有機スズ化合物類、モノメチルホスフェート等のリン酸エステル類、テトラブチルチタネート、テトラブトキシチタネート等の有機チタン化合物、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β -アミノエチルー γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム等の有機アルミニウム化合物類、テトラブチルジルコネート、ブトキシトリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム等の有機ジルコニウム類、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジエタノールアミン等のアミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基、エポキシ化合物等の触媒を挙げることができる。上記触媒を含む場合、その含有量としては、上記アクリル樹脂と4官能シリコン化合物および/またはその縮合物との樹脂固形分合計100重量部に対して、固形分で0.01~30重量部であることが好ましい。上記含有量が0.01重量部未満である場合、加水分解の向上効果が充分でなく、得られるプライマー層の耐久性が低下する恐れがあり、30重量部を超える場合、有機基材との密着性が低下し、最終的に得られる光触媒構造物の耐久性が低下したり、得られるプライマー層が白濁し仕上がり性が低下する恐れがある。

【0025】また、上記着色顔料としては特に限定されず、例えば、二酸化チタン、カーボンブラック等の無機系顔料、フタロシアニン系、ベンズイミダゾロン系、イソインドリノン系、アゾ系、アンスラキノン系、キノフタロン系、アンスラピリジニン系、キナクリドン系、トルイジン系、ピラスロン系、ペリレン系等の有機系顔料を挙げることができる。

【0026】さらに、本発明の光触媒構造物の形成方法において用いられるプライマー塗料は、有機溶剤、顔料分散剤、体質顔料、および、表面調整剤、消泡剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防かび剤、防藻剤等の塗料用添加剤等、当業者によってよく知られているその他成分を含有することができる。また、微粒子シリカを艶消し材的に含んでもよい。

【0027】本発明の光触媒構造物の形成方法において用いられる光触媒塗料は、4官能シリコン化合物および/またはその縮合物と光触媒成分とを含むものである。上記4官能シリコン化合物および/またはその縮合物としては、具体的には、上記プライマー塗料のところで述べたものを挙げることができる。

【0028】上記光触媒成分としては、例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化鉄、チタン酸ストロンチウム等の金属化合物半導体を挙げることが

できるが、光触媒能、化学的安定性および毒性の観点から、二酸化チタンが好ましい。このような二酸化チタンとしては、さらに高い光触媒能を発現するために、その表面および／または内部にバナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、鉛、銀、白金および金からなる群より選ばれる少なくとも1種類の金属および／またはその金属からなる金属化合物を有する二酸化チタンを挙げることができる。

【0029】本発明の光触媒構造物の形成方法において用いられる光触媒塗料に含まれる上記4官能シリコン化合物および／またはその縮合物と上記光触媒成分との固形分重量比は、例えば、1/20～1/1である。上記固形分重量比が1/20未満である場合、上記プライマー層に対する密着性が極端に低下する恐れがあり、1/1を超える場合、光触媒能が大幅に低下する恐れがある。

【0030】本発明の光触媒構造物の形成方法において用いられる光触媒塗料は、得られる光触媒層の物性を向上するために、さらに、2もしくは3官能シリコン化合物および／またはその縮合物を含むことができる。このような2または3官能シリコン化合物としては、一般式2: $(R^1)_2Si(R^2)_2$ 、または一般式3: $R^1-Si(R^2)_3$ で表されるものを挙げることができる。ここで、 R^1 は、アルコキシル基以外の有機基であり、例えば、メチル基、エチル基、ビニル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピル基、 γ -クロロプロピル基、 γ -メルカプトプロピル基、 γ -アミノプロピル基、 γ -アクリロキシプロピル基等を挙げることができる。 R^2 は、塩素原子またはアルコキシル基であり、例えば、塩素原子、メトキシ基、エトキシ基、 β -メトキシエトキシ基、 β -エトキシエトキシ基等、炭素数が1～5のアルコキシル基等を挙げることができる。このようなものとしては、例えば、上記プライマー層のところで述べたシランカップリング剤を挙げることができる。

【0031】上記光触媒塗料が上記2もしくは3官能シリコン化合物および／またはその縮合物を含む場合、その含有量は、上記光触媒成分および4官能シリコン化合物および／またはその縮合物の固形分合計に対して、5～50重量%であることが好ましい。上記含有量が5重量%未満である場合、光触媒層の物性向上の効果が充分でない恐れがあり、50重量%を超える場合、逆に物性が低下する恐れがある。

【0032】なお、本発明の光触媒構造物の形成方法において用いられる光触媒塗料は、得られる光触媒層の光触媒能および物性の観点から、光触媒成分、3官能シリコン化合物および／またはその縮合物、並びに、4官能シリコン化合物および／またはその縮合物を含んでいることが好ましい。上記光触媒成分、3官能シリコン化合

物および／またはその縮合物、並びに、4官能シリコン化合物および／またはその縮合物としては、具体的には、それぞれ上述のものを挙げることができる。このような光触媒塗料は、固形分として上記光触媒成分20～90重量%、3官能シリコン化合物および／またはその縮合物1～50重量%、および、4官能シリコン化合物および／またはその縮合物5～90重量%を含んでいることが好ましい。さらに、上記光触媒塗料は、必要に応じて、粘性調整剤、表面調整剤、界面活性剤等を含むことができる。

【0033】本発明の光触媒構造物の形成方法における第1の工程は、まず、上記有機基材上に、上記プライマー塗料を塗布してプライマー層を形成する工程である。上記塗布方法としては特に限定されず、例えば、刷毛塗り法、ローラー塗り法、スプレー法、ロールコーター法、フローコーター法、ディップコート、流し塗り法、スクリーン印刷法、電着、蒸着等、一般に当業者によってよく知られた方法を挙げることができる。塗布後さらに、常温乾燥、あるいは、必要に応じて30～300℃で1～60分程度加熱して乾燥することによって、有機基材上にプライマー層を形成することができる。なお、塗膜の乾燥膜厚としては特に限定されず、一般には、0.01～200 μm であり、塗装方法や有機基材の種類に応じて任意に設定することができる。

【0034】本発明の光触媒構造物の形成方法における第2の工程は、上記第1の工程によって得られたプライマー層上に、上記光触媒塗料を塗布して光触媒層を形成する工程である。上記塗布方法としては、具体的には、上記第1の工程で述べたものを挙げることができる。塗布後、第1の工程と同様に、上記プライマー層上に光触媒層を形成することができる。なお、塗膜の乾燥膜厚としては特に限定されず、一般には、0.05～5 μm であり、塗装方法や有機基材の種類に応じて任意に設定することができる。このように、上記工程1および工程2によって、有機基材上にプライマー層および光触媒層を設けた光触媒構造物を得ることができる。

【0035】2. 光触媒構造物

本発明の光触媒構造物は、有機基材、プライマー層および光触媒層からなる光触媒構造物であって、先の光触媒構造物の形成方法によって得られることを特徴とするものである。上記有機基材、プライマー層および光触媒層は、それぞれ先の光触媒構造物の形成方法のところで述べたものである。

【0036】上記プライマー層は、含まれる4官能シリコン化合物および／またはその縮合物が均一に存在するものではないことで特徴づけられる。すなわち、先の光触媒構造物の形成方法によって得られた光触媒構造物内のプライマー層中のケイ素原子濃度は、有機基材に接する面では低くなり、光触媒層に接する面では高くなる。そのため、上記プライマー層の光触媒層に接する表面の

10

20

30

40

50

無機性が高くなり、上記光触媒層との密着性が向上し、有機基材に接する表面の無機性は低く、有機性が高いため、上記有機基材との密着性が保たれていると考えられる。

【0037】なお、上記プライマー層に含まれるケイ素原子数は、X線光電子分光法（XPS）による化学分析によって測定することができる。測定機器および条件等は当業者によって適宜選択、設定することができる。上記プライマー層の光触媒層に接する面のケイ素原子数としては、ケイ素原子数と炭素原子数との和を100%とした場合、50%以上であることが好ましい。50%未満である場合、上記光触媒層との密着性が低下する恐れがある。同様に、上記プライマー層の有機基材に接する面のケイ素原子数としては、10%以下であることが好ましい。10%を超える場合、上記有機基材との密着性が低下する恐れがある。以上のことから、本発明の光触媒構造物は、可撓性および耐久性に優れている。

【0038】

【実施例】製造例1 水酸基を有するアクリル樹脂の調製

反応容器にて、γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン10部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル5部、メタクリル酸メチル17.5部、アクリル酸n-ブチル10部、スチレン7.5部、キシレン47部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート3部を常法により重合させ、水酸基を有するアクリル樹脂を合成した。得られた樹脂は、固形分50重量%、ガラス転移温度35℃、アルコキシシリル基価135、水酸基価48、数平均分子量10000であった。

【0039】製造例2 プライマー塗料の調製

製造例1で得られた水酸基を有するアクリル樹脂100重量部、MKCメチルシリケートMS-56（三菱化学社製テトラメチルシリケート部分加水分解物縮合物、nの平均値=10）50重量部、ジブチルスズラウリレート1重量部、キシレン700重量部、イソプロピルアルコール150重量部を混合、攪拌して、固形分10重量%のプライマー塗料1を調製した。

【0040】製造例3 光触媒塗料の調製

酸化チタンゾルM-6（多木化学社製、固形分6重量%）333重量部、テトラメトキシシラン10重量部、メチルトリエトキシシラン3重量部、エタノール600重量部およびイオン交換水54重量部を混合して光触媒塗料を調製した。塗料中のテトラメトキシシランと酸化チタンとの固形分重量比は1/2であった。また、塗料固形分中の酸化チタン固形分は61重量%、メチルトリエトキシシラン固形分は9重量%、テトラメトキシシラン固形分は30重量%であった。

【0041】実施例1

鋼板の表面にハイボン20デグロ（日本ペイント社製錆止め塗料）を乾燥膜厚50μmとなるように塗布して得

られた塗膜上に、ハイボン50上塗（日本ペイント社製ウレタン硬化系塗料）を乾燥膜厚50μmとなるように塗布して得られた有機複層塗膜を有機基材として、その上に製造例2で得られたプライマー塗料1をスプレー塗装にて、乾燥膜厚が10μmとなるように塗装した後、温度20℃、湿度60%で1日乾燥させプライマー層を得た。なお、得られたプライマー層をX線光電子分光計（ESCA-3200、島津製作所製）でアルゴンによってエッチングしながら炭素原子数とケイ素原子数とを測定し、その和を100%として、表面のケイ素原子数の割合および有機基材に接する面のケイ素原子数の割合を算出したところ、それぞれ75%および8%であった。このプライマー層の上に、製造例3で得られた光触媒塗料をスプレー塗装にて、乾燥膜厚が0.1μmとなるように塗装した。さらにその後、温度20度、湿度60%で7日間乾燥し、有機基材、プライマー層および光触媒層からなる光触媒構造物1を得た。

【0042】実施例2

厚さ50μmのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムを有機基材として、その上に製造例2で得られたプライマー塗料1をバーコーター（棒状塗装具）にて乾燥膜厚が1μmとなるように塗装した後、温度110℃で1分熱処理をし、さらに、温度20℃、湿度60%で1日乾燥させプライマー層を得た。このプライマー層の上に、製造例3で得られた光触媒塗料をバーコーターにて、乾燥膜厚が0.2μmとなるように塗装した。さらにその後、温度110℃で1分熱処理し、有機基材、プライマー層および光触媒層からなる光触媒構造物2を得た。

【0043】比較例1および2

プライマー塗料1を塗布しなかったこと以外は実施例1および2と同様にして、光触媒構造物3および4を得た。

【0044】製造例4 プライマー塗料2の調製

ルミフロンLF200（旭硝子社製溶剤型フッ素樹脂、固形分60重量%）100重量部、コロネートHX（日本ポリウレタン工業社製ヘキサメチレンジイソシアネート）12.5重量部、キシレン500重量部、酢酸ブチル112.5重量部を混合、充分攪拌して固形分10重量%のプライマー塗料2を調製した。

【0045】比較例3および4

製造例2で得られたプライマー塗料1の代わりに、製造例4で得られたプライマー塗料2を用いたこと以外は、実施例1および2と同様にして、光触媒構造物5および6を得た。

【0046】製造例5 プライマー塗料3の調製

エチルシリケート40（コロコート社製）25重量部、エタノール64重量部、イオン交換水10重量部、1mol/L塩酸1.0重量部、フェニルトリエトキシシラン5重量部を混合、充分攪拌した後、24時間放置す

ることでプライマー塗料3を調製した。

【0047】比較例5および6

製造例2で得られたプライマー塗料1の代わりに、製造例5で得られたプライマー塗料3を用いたこと以外は、実施例1および2と同様にして、光触媒構造物7および8を得た。

【0048】製造例6 シリコン変性アクリル樹脂の調製

反応容器にて、BX16-122A（東レダウコーニング・シリコン社製メタクリレート基を有するシロキサンオリゴマー）10重量部、メタクリル酸エチル5重量部、メタクリル酸メチル17.5重量部、アクリル酸n-ブチル10重量部、スチレン7.5重量部、キシレン47重量部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート3重量部を常法により重合させ、シリコン変性アクリル樹脂を得た。得られた樹脂は、固形分50重量%、ガラス転移温度37℃、数平均分子量9600であった。

【0049】製造例7 プライマー塗料4の調製

製造例6で得られたシリコン変性アクリル樹脂100重量部、MKCメチルシリケートMS-5650重量部、ジブチルスズラウリレート1重量部、キシレン700重量部、イソプロピルアルコール150重量部を混合、撹拌して、固形分10重量%のプライマー塗料4を*

*得た。

【0050】比較例7および8

製造例2で得られたプライマー塗料1の代わりに、製造例7で得られたプライマー塗料4を用いたこと以外は、実施例1および2と同様にして、光触媒構造物9および10を得た。

【0051】評価試験

<密着性>実施例1～2および比較例1～8で得られた光触媒構造物1～10について、JIS K 5400 8.6に準拠して、密着性の評価を行った。得られた結果は表1に示した。

【0052】<耐湿潤冷熱繰り返し性>実施例1～2および比較例1～8で得られた光触媒構造物1～10について、JIS K 5400 9.4に準拠して、耐湿潤冷熱繰り返し性の評価を行った。得られた結果は表1に示した。

【0053】<促進耐候性試験>実施例1～2および比較例1～8で得られた光触媒構造物1～10について、サンシャインウエザオメーター（スガ試験機社製）により3000時間実施した後、塗膜表面を目視にて観察した。得られた結果は表1に示した。

【0054】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例3	比較例5	比較例7
密着性	異常なし	剥離 ¹⁾	剥離 ²⁾	剥離 ³⁾	剥離 ²⁾
耐湿潤冷熱 繰り返し性	異常なし	フレ ¹⁾ ・剥離 ¹⁾	フレ ¹⁾ ・剥離 ²⁾	フレ ²⁾ ・剥離 ³⁾	フレ ¹⁾ ・剥離 ²⁾
促進耐候性	異常なし	フレ ¹⁾ ・剥離 ¹⁾	フレ ¹⁾ ・剥離 ²⁾	フレ ²⁾ ・剥離 ³⁾	フレ ¹⁾ ・剥離 ²⁾
	実施例2	比較例2	比較例4	比較例6	比較例8
密着性	異常なし	剥離 ¹⁾	剥離 ²⁾	剥離 ³⁾	剥離 ²⁾
耐湿潤冷熱 繰り返し性	異常なし	フレ ¹⁾ ・剥離 ¹⁾	フレ ¹⁾ ・剥離 ²⁾	フレ ²⁾ ・剥離 ³⁾	フレ ¹⁾ ・剥離 ²⁾
促進耐候性	異常なし	フレ ¹⁾ ・剥離 ¹⁾	フレ ¹⁾ ・剥離 ²⁾	フレ ²⁾ ・剥離 ³⁾	フレ ¹⁾ ・剥離 ²⁾

剥離¹⁾:有機基材／光触媒層間で発生

剥離²⁾:プライマー層／光触媒層間で発生

剥離³⁾:有機基材／プライマー層間で発生

フレ¹⁾:光触媒層で発生

フレ²⁾:プライマー層、光触媒層ともに発生

【0055】上記結果から明らかなように、本発明の形成方法によって得られた光触媒構造物は密着性に優れ、耐湿潤冷熱繰り返し性や促進耐候性試験においてもフレや剥離が生じないが、プライマー塗料を用いなかったこ

と（比較例1および2）、プライマー塗料としてフッ素樹脂および硬化剤からなるもの（比較例3および4）、4官能シリコン化合物および／またはその縮合物ともしくは3官能シリコン化合物および／またはその縮合物

とからなるもの（比較例5および6）、シリコン変性アクリル樹脂および4官能シリコン化合物および／またはその縮合物からなるもの（比較例7および8）を用いて得られた光触媒構造物では、密着性や耐湿潤冷熱繰り返し性や促進耐候性試験においてワレや剥離が生じた。

【0056】

【発明の効果】本発明の光触媒構造物の形成方法は、プライマー塗料が水酸基を有するアクリル樹脂と4官能シリコン化合物および／またはその縮合物とを含有しているので、有機基材および光触媒層との密着性、および耐久性に優れている。これは、プライマー塗料に含まれる水酸基を有するアクリル樹脂と4官能シリコン化合物および／またはその縮合物との相溶性が高くなく、無機性の高い4官能シリコン化合物および／またはその縮合物*

*は光触媒層側に緩やかに移行するものの、完全に分離した構造ではないと考えられる。これは、アクリル樹脂の水酸基が移行途中の4官能シリコン化合物および／またはその縮合物と硬化反応を起こすためであると考えられる。

【0057】このように、移行によって有機基材とアクリル樹脂、光触媒層と4官能シリコン化合物および／またはその縮合物という同質同士が重なり合うことになり、密着性が向上するが、完全に分離しないことによってプライマー層内での凝集破壊は起こらず、層の硬化とも相まって光触媒構造物全体の耐久性も向上すると考えられる。なお、このような効果はアクリル樹脂にアルコキシシリル基を導入することによってさらに顕著になると考えられる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

B05D 7/24

識別記号

302

F I

B05D 7/24

テマコード* (参考)

302P

302Y

C09D 1/00

133/00

183/00

C09D 1/00

133/00

183/00

(72)発明者 牧村 聡

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 高川 良三

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 井筒 裕之

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地 多木化学株式会社内

(72)発明者 川畑 京子

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地 多木化学株式会社内

F ターム(参考) 4D075 AE03 CA13 CA32 CA34 CA45

DA04 DA06 DA15 DA20 DB38

DB43 DB48 DC01 EA41 EB14

EB22 EB32 EB38 EB43 EB45

EB47 EB52 EB55 EB56 EC01

4F100 AA21B AH00A AK06 AK25G

AK52B AK52G AL05G AT00A

BA02 BA10A BA10B CC00A

CC00B CC00G JA07G JA20G

JL00 JL08B YY00G

4G069 AA03 AA08 BAO4B BA21C

BA48A BE32C CA01 DA05

EA08 ED04 FA03 FB23 FC05

4J038 CC061 CG141 CH031 CH041

CH121 CJ031 CJ131 CL001

DL021 DL022 DL031 DL051

DL071 DL081 DL091 GA03

GA15 KA12 KA20 MA14 NA02

NA05 NA18 PA13 PA14